

図 3.3 脱脂処理量の推移

□：イカ内臓，◇：スラッジ，△：重液，○：油脂分

表 3.5 得られたスラッジ・重液の性状 (No.2)  
(原料は表 3.1 の再掲)

試料	水分量 (%)	粗脂肪分 (%-DB)	重金属濃度(mg/kg-DB)			
			As	Zn	Cd	Cu
イカゴロ原料	51.39	55.5	8.1	99	25	264
脱脂スラッジ	62.05	25.6	7.1	184	47	461
脱脂重液	70.88	10.8	7.0	179	36	482

あることが分かった。これは遠心分離で固形分として回収できない微細な懸濁粒子や、イカ内臓特有のにおい成分などの水溶性成分が多量に溶解しているためと思われる。

### 3.3 脱脂イカ内臓の重金属除去

#### 3.3.1 酸浸出-水洗法による脱脂スラッジの重金属除去

脱脂処理後のスラッジについて、酸浸出-水洗法によるイカ内臓の重金属除去を計7回行った。そのうち、酸浸出 No.1 と No.4 の重金属除去結果を図 3.4 に示す。この結果から、水洗処理を2回行ってでも残存する硫酸により水洗1回目で pH2.2、2回目で pH2.5 と低いため、カドミウム、亜鉛については固液比に従い除去できていることが分かる。特にカドミウムについては 0.5mg/kg と飼料の含有量規制値 2.5mg/kg を十分下回る良好な結果が得られた。しかし、銅、ひ素については除去率が悪く、両元素とも 4～5 割程度しか除去できないことが分かった。ひ素は飼料の含有量規制値が 7mg/kg であるため、原料濃度が高ければ規制値を超える可能性もあり、注意が必要である。銅については浸出率を上げるために pH2 以下にするのは遠心分離機等の耐酸性を考慮すると好ましくなく、また浸出温度を上げると銅の浸出率は向上するが、酸化分解等によるイカ内臓の品質低下が問題となる。

次に、使用した浸出液中の重金属濃度を表 3.6 に示す。水洗水は水洗2回目に未使用水を用い、それを水洗1回目に再

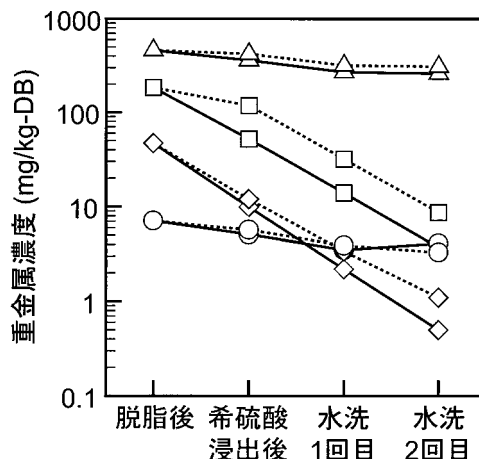


図 3.4 酸浸出-水洗処理による重金属除去

実線：酸浸出 No.1，破線：酸浸出 No.4

△：銅，□：亜鉛，◇：カドミウム，○：ひ素

表 3.6 浸出液の重金属濃度

試料	水分量 (%)	重金属濃度 (mg/L)			
		As	Zn	Cd	Cu
No.4 酸浸出液	88.71	0.91	30	2.92	23
No.4 水洗1回目洗液	96.76	0.22	5.2	0.51	13
No.4 水洗2回目洗液	97.73	0.10	1.0	0.09	5.1

使用するが、ひ素、カドミウムは排水基準を若干超えており、有機分も 3～4% 程度含有するため、排出するには水処理が必要である。

#### 3.3.2 電解法による酸浸出液の重金属除去

脱脂イカ内臓の酸浸出-遠心分離により分離した酸浸出液について電解処理を行った。図 3.5 および図 3.6 に酸浸出 No.2 および No.7 における電解時間による重金属濃度変化を示す。酸浸出 No.2 においてカドミウム、銅については良好に電解析出されている。ひ素については陰イオンまたは有機ひ素の形態で存在すると思われるため、電解法による除去は困難である。また、亜鉛についても電解除去されていないが、これは共存する銅により電極が銅メッキ状となり、亜鉛の還元電位より水素発生電位が高くなって水素の発生が優勢になり、亜鉛の析出が阻害されたためと思われる。

一方、繰り返し7回使用した酸浸出 No.7 では明らかに析出効率が低下している。この原因は図 3.7 に示すように陰極板に付着した汚れが原因であり、手で簡単に落ちる有機物状の汚れにより極板全体が覆われて析出面が減少したためであると思われる。

酸浸出-水洗-浸出液電解法の利点は遠心分離で分離した酸浸出液のみを電解処理することにより電極板の汚れによる電解効率低下を抑えられることにある。本報では溶液は繰り返し

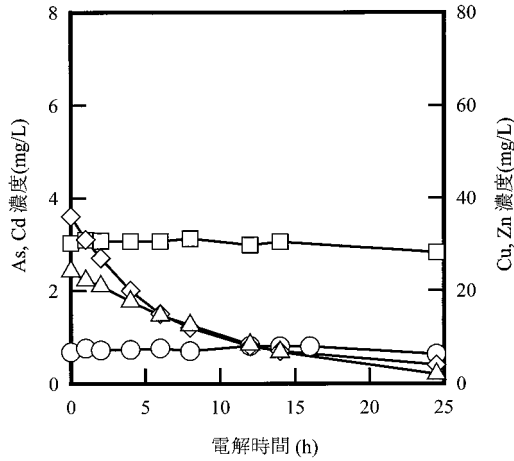


図 3.5 電解処理による酸浸出液の重金属濃度変化 (酸浸出 No.2)  
△：銅，□：亜鉛，◇：カドミウム，○：ひ素

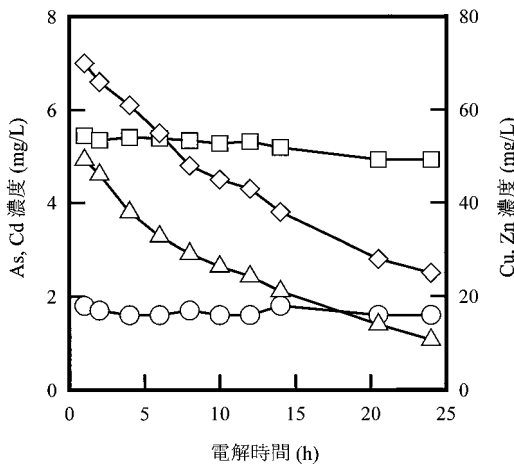


図 3.6 電解処理による酸浸出液の重金属濃度変化 (酸浸出 No.7)  
△：銅，□：亜鉛，◇：カドミウム，○：ひ素



図 3.7 陰極板に付着した汚れ

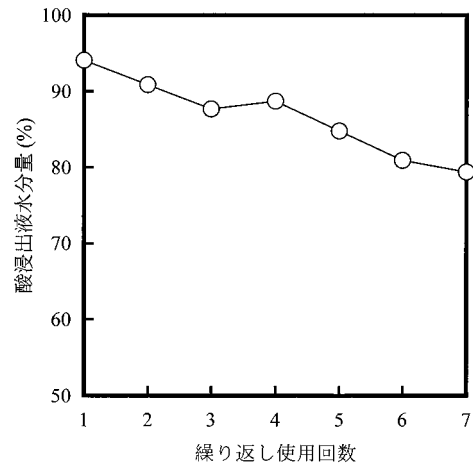


図 3.8 繰り返し使用した酸浸出液の水分量変化

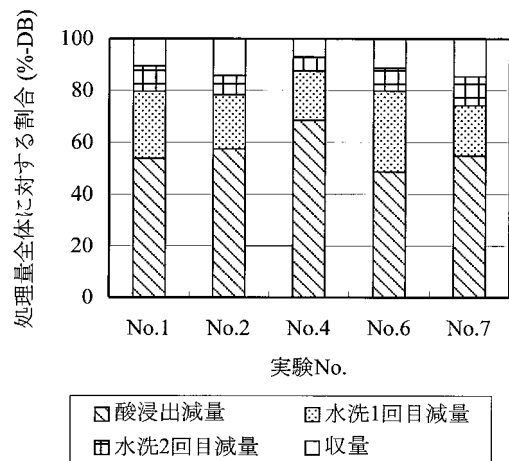


図 3.9 酸浸出-水洗法の各工程での損失割合

返し7回使用，電極板はNo.2から6回析出物を落とさず水洗のみで繰り返し使用しているが，図3.8に示すように，酸浸出液を繰り返し使用する度に酸浸出液の水分量が低下し，7回目では水分量79.39%まで低下している。これは非常に微細な懸濁成分や水溶性成分は遠心分離では分離困難で，浸出液を繰り返し使用する度に懸濁・溶解していくために電極板が汚れて析出効率が低下していくものと思われる。そのため，実機の処理では極板の洗浄方法および酸浸出液の最適繰り返し使用回数を検討する必要がある。

### 3.3.3 酸浸出-水洗-電解法の物質収支

酸浸出-水洗-電解法によって処理したイカ内臓処理量は計約425kg-WBであったが，得られた処理品は約17kg-DBであり，脱脂イカ内臓処理量に対する歩留まりは約4%となった。この理由として酸浸出・水洗を行う度に，約半分が

溶液に懸濁・溶解するためである。各工程における損失割合を図3.9に示す。この中で酸浸出工程で最も損失が大きく，乾重量基準で約80~90kg程度を損失している。酸浸出液を繰り返し使用して固形分濃度が上がってから中和・乾燥処理し，製品として利用可能ではあるが，酸処理や電解処理による劣化が進んでいると思われる。一方，水洗液は2回使用後廃棄するが，この中には水洗1回目と水洗2回目の損失分が含まれている。こちらについては低濃度ながら重金属を含有

しており、また液中の有機物量が3~4%と低く、そのまま濃縮乾燥を行うことは、コスト的に困難であるため、有機分を回収するとすれば重金属除去後、凝集沈殿分離などによる処理が有効であると思われる。

### 3.3.4 脱脂重液の重金属除去

電解法による脱脂重液の重金属除去試験について、1回目の試験後の電極板の外観を図3.10に、脱脂重液の電解時間による重金属濃度変化を図3.11に示す。電解48時間まではカドミウム、銅の析出除去は順調に進んでいたが、91時間の段階で両元素とも再溶解が見られた。そこで、電解終了後の電極板を観察したところ、陽極板についてはあまり汚れは付着していなかったが、陰極板については全体に柔らかな有機物が厚く付着していたことから、長時間の電解により付着した有機物により電解が妨害され、その部分が再溶解したものである。酸浸出液については電極板を6回使用し、その都度電極板を軽く水洗して使用し、電解効率が悪くなりながらも電解析出できていたが、脱脂重液の電解処理では1回の使用でかなりの汚れが見られた。その原因は水で希釈したものの、それでも水分量85%と有機物濃度が高く、水溶性成分や微粒子状のたんぱく質等が多いこと、またpHを3.2と比較的高い条件で電解処理したためにタンパク質が陰極板に付着しやすかったのではないと思われる。

そこで、1回目の結果をふまえ2回目の試験ではpHを2とし、また電解48時間後に一旦処理を中断し、電極板をブラシ等で洗浄してから電解を再開した。その結果を図3.12に示す。電解開始後48時間程度経過すると除去率が低下してくるが、電極面を清掃することにより除去効率が上がり、電解72時間でカドミウム0.07mg/L、銅2.7mg/Lまで除去することができた。

### 3.4 重金属除去イカ内臓の中和・乾燥

重金属除去を行ったイカ内臓および脱脂重液について中和・乾燥処理を行った。約15~20kgずつをバッチで中和し、電気乾燥機にて乾燥処理したが、今後は連続式中和法、蒸気乾燥機による大量処理についても検討する予定である。

### 3.5 イカ内臓の処理量

表3.7に今回のイカ内臓処理における処理量および収量を示す。脱脂処理で得た脱脂スラッジ541kgのうち425kgを用いて乾燥品17kgを、脱脂重液271kgのうち140kgを用いて乾燥品26kgを製造し、それぞれを混合して43kgの試作飼料原料を得た。表3.8に試作飼料原料の分析値を示す。酸浸出-水洗-電解法では銅の除去率は悪く約300mg/kgであったが、脱脂重液の電解により得た製品は銅濃度が19mg/kgと低いため、両者を混合すると130mg/kgとなった。

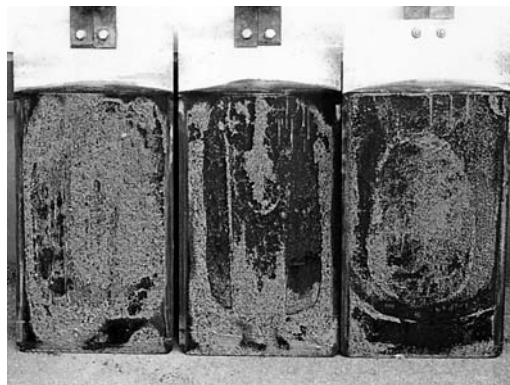


図 3.10 脱脂重液電解処理後の陰極板

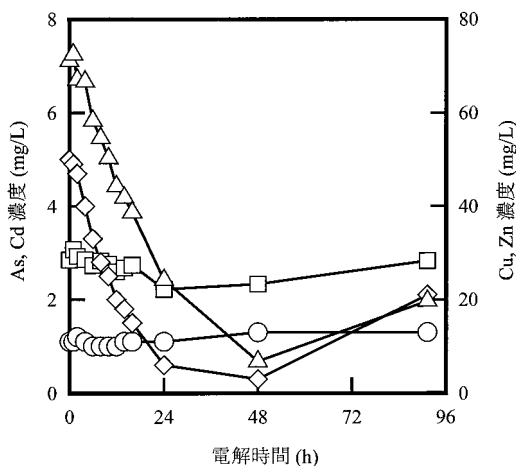


図 3.11 脱脂重液の電解処理による重金属濃度変化 (1)

△：銅、□：亜鉛、◇：カドミウム、○：ひ素

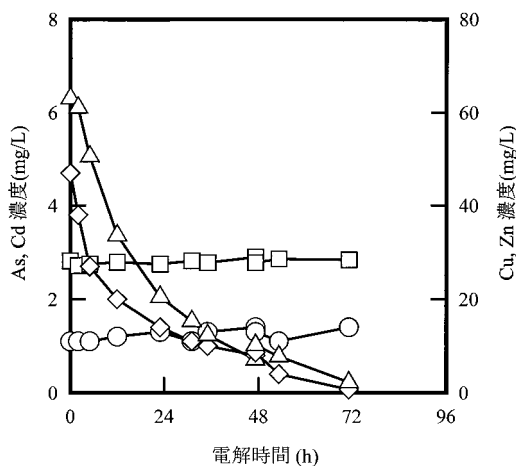


図 3.12 脱脂重液の電解処理による重金属濃度変化 (2)

△：銅、□：亜鉛、◇：カドミウム、○：ひ素

※灰色のマーカーは電極板清掃後の結果

#### 4. まとめ

水産系廃棄物として排出されるイカ内臓には有害重金属や多量の脂肪分が含まれている。そこで、養魚用飼料として利用するため加熱-三相分離による脱脂と重金属除去処理を行い、養魚用飼料原料を試作した。得られた結果を以下に示す。

- 1) 脱脂については連続式加熱攪拌装置と三相分離型遠心分離機を組み合わせることにより85%の脱脂が可能となった。
- 2) 重金属除去については、試作飼料原料中のカドミウムは1.5mg/kgと飼料規制値2.5mg/kgを下回った。
- 3) 脱脂イカ内臓スラッジの酸浸出-水洗法では約9割が浸出液に溶解しており、歩留まりが低いことから溶解分の回収方法を含めた処理方法の検討が必要である。

また、これらの研究成果について平成15年9月19日に特許出願を行った。

「生物体からの重金属除去方法および装置」(特願2003-327131 出願人 北海道)

#### 謝 辞

本研究を進めるに当たり、実験用飼料のイカ内臓を手配して下さいました函館市役所 商工観光部 中村文信氏、神和幸氏に深く感謝いたします。

#### 引用文献

- 1) 若杉郷臣・富田恵一・長野伸泰・荻嶋裕典・鎌田樹志・松嶋景一郎・作田庸一：イカ内臓の処理・利用技術の開発(第2報)，北海道立工業試験場報告，No.302, pp.33-39, (2003)
- 2) 農林水産省畜産局長通知60畜B第2050号
- 3) 農林水産省：平成15年漁業・養殖業生産統計(概数)，(2004)
- 4) 農林水産省：水産物流統計年報，(2000)
- 5) 若杉郷臣・富田恵一・長野伸泰・作田庸一：イカ内臓の処理・利用技術の開発(第1報)，北海道立工業試験場報告，No.301, pp.39-47, (2002)
- 6) 作田庸一・富田恵一・若杉郷臣・藤島勝美：ホタテ貝副産物の処理・利用技術に関する研究開発(第5報)，北海道立工業試験場報告，No.294, pp.1-5, (1995)

表 3.7 各工程での処理量

イカ内臓量 (kg)	1183
脱脂処理	
脱脂イカ内臓 (kg)	541
脱脂重液 (kg)	271
油脂分 (kg)	251
脱脂イカ内臓の 酸浸出-水洗-電解処理	
処理量 (kg)	425
乾燥製品 (kg)	17
脱脂重液	
電解処理量 (kg)	140
乾燥処理量 (kg)	67
乾燥製品 (kg)	26
試作飼料原料 (kg)	43

表 3.8 試作飼料原料の性状

試 料	粗脂肪分 (%)	試料濃度(mg/kg-DB)			
		As	Zn	Cd	Cu
試作飼料原料	19.2	5.0	97	1.5	130
脱脂スラッジ		4.1	33	2.8	300
脱脂重液		5.7	150	1.0	19